

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-192720

(43)Date of publication of application : 28.07.1995

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 05-347812

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 24.12.1993

(72)Inventor : MAEDA TAKESHI  
SHOJI YOSHIHIRO  
YAMAZAKI MIKIYA  
SUEMORI ATSUSHI  
NISHIO KOJI  
SAITO TOSHIHIKO

## (54) NONAQUEOUS BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To make difficult the decomposition (heat generating reaction) of an electrolyte and an abnormal increase in temperature of a battery even if a temperature of the battery is somewhat increased due to short-circuiting.

CONSTITUTION: A nonaqueous battery comprises transition metal composite oxide powder expressed by a composition formula:  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_a$  (wherein  $0 < x < 1.3$ ,  $y > z$ , and  $1.8 \leq a \leq 2.2$ ) as a positive electrode active material, and a material capable of storing and discharging metal lithium or a lithium ion as a negative material. In this nonaqueous battery, a layer including boron, phosphor or nitrogen is formed at the surface of each particle constituting the transition metal composite oxide powder.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-192720

(43) 公開日 平成7年(1995)7月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>H 0 1 M 4/02  
10/40

識別記号

C  
Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-347812

(22) 出願日 平成5年(1993)12月24日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 前田 丈志

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 小路 良浩

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 山崎 幹也

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

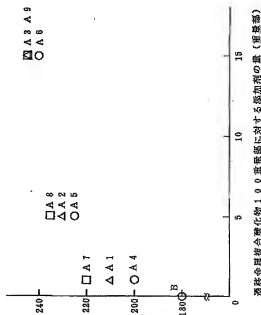
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電池

(57) 【要約】

【構成】組成式  $Li_x Ni_y Co_z O_a$ 。(但し、 $0 < x < 1.3$ 、 $y+z=1$ 、 $y>z$ 、 $1.8 \leq a \leq 2.2$ ) で表される遷移金属複合酸化物粉末を正極活物質とし、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質を負極材料とする非水系電池において、前記遷移金属複合酸化物粉末を構成する各粒子の表面部に、ホウ素、リン又は窒素を含有する層が形成されている。

【効果】短絡などにより電池温度が多少上昇した場合でも、電解液の分解（発熱反応）が起こりにくく、電池温度が異常上昇しにくいので、信頼性が高い。



(2) 荷電陽極電圧

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】組成式  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 。(但し、 $0 < x < 1.3$ ,  $y+z=1$ ,  $y>z$ ,  $1.8 \leq a \leq 2$ .) で表される遷移金属複合酸化物粉末を正極物質とし、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質を負極材料とする非水系電池において、前記遷移金属複合酸化物粉末を構成する各粒子の表面部に、ほう素、リン又は窒素を含有する層が形成されていることを特徴とする非水系電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、遷移金属複合酸化物を正極物質とする非水系電池に係わり、詳しくは充電状態で電池温度が多少上昇した場合でも電解液が分解しにくい、電池温度が異常上昇しにくい、信頼性の高い非水系電池を得ることを目的とした、正極の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、非水系電池が、エネルギー密度が高く、しかも水の分解電圧を考慮する必要が無いため高電圧化が可能であるなどの利点を有することから、脚光を浴びつつある。

【0003】而して、高電圧型の非水系電池の正極物質として、充放電領域において  $2\text{V}$  (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 以上の電位を示す  $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$  等の遷移金属複合酸化物が、また同電池の負極材料として、金属リチウム又はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な物質(コークス、黒鉛など)が、それぞれ提案されている。

【0004】しかしながら、この種の電池には、正極電位が貴となる充電状態にあるときに、短絡などにより電池温度が上昇すると、電解液が正極表面で容易に分解(発熱反応)するため、電池温度が異常に上昇する虞れがあった。

【0005】本発明は、この問題を解決するべくなされたものであって、その目的とするところは、正極による電解液の分解反応の開始温度が高いため、短絡などにより電池温度が上昇した場合でも電解液の分解(発熱反応)が起こりにくく、電池温度が異常に上昇しにくい、信頼性の高い非水系電池を提供するにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る非水系電池(以下、「本発明電池」と称する。)は、組成式  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 。(但し、 $0 < x < 1.3$ ,  $y+z=1$ ,  $y>z$ ,  $1.8 \leq a \leq 2$ .) で表される遷移金属複合酸化物粉末を正極物質とし、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質を負極材料とする非水系電池において、前記遷移金属複合酸化物粉末を構成する各粒子の表面部、ほう素、リン又は窒素を含有する層が形成され

ていることを特徴とする。

【0007】本発明が、特定の遷移金属複合酸化物粉末を正極物質とする正極を備えた非水系電池を対象とするのは、充電状態において  $4\text{V}$  (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 程度の貴な電位を有するこの種の正極物質を用いた場合に、電解液の分解(発熱反応)に起因する電池温度の異常上昇が特に起こり易いからである。

【0008】本発明における負極材料としては、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質が用いられる。リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質としては、コークス、黒鉛、有機物焼成体等の炭素材料が例示される。

## 【0009】

【作用】本発明電池においては、遷移金属複合酸化物粉末の各粒子表面にほう素、リン又は窒素を含有する層が形成され、この層がこの種の遷移金属複合酸化物が電解液分解反応に対して示す触媒活性を低減する触媒毒として働くため、電解液が分解し始める温度(反応開始温度)が上昇する。このため、短絡などにより電池温度が多少上昇した場合でも、電解液の分解(発熱反応)が起こりにくくなり、電池温度が異常上昇しにくくなる。

## 【0010】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0011】(製造例1~9)  $\text{LiOH}$  と  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  と  $\text{Co}(\text{OH})_2$  とを乳剤中にモル比  $5:4:1$  で混合した後、乾燥空気雰囲気下にて、 $750^\circ\text{C}$  で20時間熱処理し、次いで石川式らいひ乳剤中で平均粒径約  $5\mu\text{m}$  の粉末に粉碎し、組成式  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  で表される遷移金属複合酸化物粉末を得た。このようにして得た遷移金属複合酸化物粉末100重量部に、添加剤としての酸化ほう素、トリメチルホスフィン又はアニリンを、表1に示す割合で添加混合し、乾燥空気雰囲気下にて  $300^\circ\text{C}$  で1時間熱処理した後、加圧成形してペレットA1~A9を作製した。

## 【0012】

【表1】

	添加剤	添加量 (重量部)	反応開始温度 (°C)
製造例 1	酸化ほう素	1	210
製造例 2	酸化ほう素	5	230
製造例 3	酸化ほう素	15	245
製造例 4	トリメチルホスフィン	1	200
製造例 5	トリメチルホスフィン	5	225
製造例 6	トリメチルホスフィン	15	240
製造例 7	アニリン	1	220
製造例 8	アニリン	5	235
製造例 9	アニリン	15	245
比較製造例	無添加	無添加	180

【0013】各ペレットについて、XPS (X-ray Photo-Electron Spectroscopy; X線光電子分光法) により元素分析したところ、B、P及びNの存在が確認された。なお、各ペレットにArをスパッタした後にXPSによる元素分析を行ったところ、B、P及びNの急激な減少が認められた。このことから、B、P及びNはペレットの表面部に集中的に存在することが分かった。

【0014】(比較製造例) 酸化ほう素等の添加剤を一切添加しなかったこと以外は製造例1〜9と同様にして、ペレットBを作製した。

【0015】【反応開始温度の測定】ペレットA1〜A9及びBを用いて電極を作製し(導電剤としてアセチレンブラックを、また結着剤としてフッ素樹脂を用いた。)、これを正極に、また金属リチウム板を負極に用いて扁平型の非水系電池(電解液: LiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの割合でエチレンカーボネートに溶かした溶液)を組み立て、これを1Cで1時間充電した。その

後、電池を分解して、正極を取り出した。

【0016】次いで、この充電した正極を電解液(LiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの割合でエチレンカーボネートに溶かした溶液)中に浸漬し、電解液を外部加熱し、電解液が分解して発熱し始める温度を熱測定により測定した。結果を先の表1及び図1に示す。図1は、表1に示す結果を、縦軸に反応開始温度(°C)を、また横軸に遷移金属複合酸化物100重量部に対する添加剤の添加量(重量部)をとってグラフ化したものである。

【0017】表1及び図1に示すように、正極にペレットA1〜A9を用いた場合は、ペレットBを用いた場合に比し、電解液の反応開始温度が高い。このことから、粒子表面に、ほう素、リン又は窒素が含有せしめることにより、信頼性の高い非水系電池が得られることが分かる。

【0018】叙上の実施例では添加剤として酸化ほう素、トリメチルホスフィン又はアニリンを用いる場合を例に挙げて説明したが、その他、例えば、有機化合物としては、ホウ酸、リン酸、亜リン酸、脂肪族アミンなどを、また無機化合物としては、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、BP、P<sub>2</sub>N<sub>5</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、PBr<sub>3</sub>、POBr<sub>3</sub>などを用いることができる。

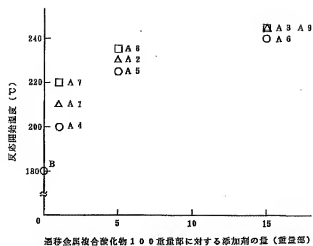
【0019】

【発明の効果】本発明電池は、短絡などにより電池温度が多少上昇した場合でも、電解液の分解(発熱反応)が起りにくく、電池温度が異常上昇しにくいので、信頼性が高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】遷移金属複合酸化物粉末を構成する各粒子の表面部に、ほう素、リン又は窒素を含有する層を形成するために遷移金属複合酸化物に添加される添加剤の添加量と反応開始温度との関係を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 末森 敏  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 斎藤 俊彦  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内